

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 3 日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/00779 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 9/06, C08K 3/34, 3/36, 3/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05660

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-197065 2000 年 6 月 29 日 (29.06.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 明間 博 (AKEMA, Hiroshi) [JP/JP]. 但木稔弘 (TADAKI, Toshihiro) [JP/JP]. 宇田川 良行 (UDAGAWA, Yoshiyuki)

[JP/JP]. 金野智久 (KONNO, Tomohisa) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 苗木隆史 (FUEKI, Takafumi) [JP/JP]. 近藤 肇 (KONDOU, Hajime) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町3丁目1番1号 株式会社 ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小島清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市中区熱田区神宮三丁目7番26号 熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: A rubber composition capable of giving a vulcanized rubber which is reduced in rolling resistance, is excellent in resistance to wet skidding, wearing resistance, etc., and is useful especially as an automotive tire tread, etc. The rubber composition comprises: (1) particles of a crosslinked rubber comprising 40 to 79.99% repeating monomer units derived from a conjugated diene such as 1,3-butadiene, 20 to 50% repeating monomer units derived from an aromatic vinyl monomer such as styrene, and 3 0.01 to 10% repeating monomer units derived from a monomer having at least two polymerizable unsaturated groups, such as divinylbenzene; and (2) a conjugated diene/aromatic vinyl copolymer rubber in which the conjugated diene monomer units have a combined vinyl content of 10 to 30% and a 1,4-trans bond content higher than 55%, such as a styrene/butadiene copolymer rubber. The particulate crosslinked rubber may contain units of a monomer having one polymerizable unsaturated group and having a carboxy, hydroxyl, and/or epoxy group.

[続葉有]

WO 02/00779 A1



(57) 要約:

本発明の目的は、転がり抵抗が小さく、耐ウェットスキッド性及び耐摩耗性等に優れ、特に自動車のタイヤトレッド用等として有用な加硫ゴムを得ることができ るゴム組成物を提供することである。本ゴム組成物は、(1) 繰り返し単位として、1, 3-ブタジエン等の共役ジエンから形成された単量体単位を40~79.99%、スチレン等の芳香族ビニル単量体から形成された単量体単位を20~50%、及び③ジビニルベンゼン等の少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体から形成された単量体単位を0.01~10%含む架橋ゴム粒子、並びに(2) 共役ジエン単量体単位のビニル結合量が10~30%であり、1, 4-トランス結合量が55%を超えるスチレン・ブタジエン共重合ゴム等の共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを含有する。上記架橋ゴム粒子は1個の重合性不飽和基とカルボン酸基、ヒドロキシル基及び/又はエポキシ基とを有する単量体単位を含んでいてもよい。

明細書

ゴム組成物

技術分野

- 5 本発明は、特定の組成を有するゴム組成物に関する。本発明のゴム組成物からなる加硫ゴムは転がり抵抗が小さく、また、優れた耐ウェットスキッド性を有し、更に、耐摩耗性及び引張強度等も良好であり、特に、タイヤトレッド用として有用である。

10 背景技術

近年の自動車に対する低燃費化の要求にともない、転がり抵抗が小さく、耐摩耗性及び破壊特性に優れ、更に、操縦安定性の代表的な指標であるウェットスキッド抵抗が大きい共役ジエン系ゴム組成物等の原料ゴムが必要とされている。

- 15 タイヤの転がり抵抗を低減するためには、加硫ゴムのヒステリシスロス小さくすればよい。このヒステリシスロスは各種の物性を指標として評価することができる。例えば、50～80℃における反発弾性が大きい、50～80℃における $\tan \delta$ が小さい、あるいはグッドリッチ発熱が小さい原料ゴムが好ましい。ヒステリシスロスの小さい原料ゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴム及びブタジエンゴム等が挙げられるが、これらはウェットスキッド抵抗が小さいという
- 20 問題を有する。

- 一方、近年、タイヤ用ゴム組成物において、補強剤としてシリカ等の無機充填剤を使用する方法、あるいは無機充填剤とカーボンブラックとを併用する方法が提案されている。無機充填剤を使用し、あるいは無機充填剤とカーボンブラックとを併用したタイヤトレッドでは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗
- 25 に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性及び引張強度等に劣るという問題がある。そして、その一因が、共役ジエン系ゴムに対する無機充填剤の親和性がカーボンブラックのそれよりも小さく、十分な補強効果が得られない点にあると考えられている。

この無機充填剤と共役ジエン系ゴムとの親和性を高めるため、無機充填剤と親

- 和性のある官能基を導入した共役ジエン系ゴムを用いることが従来より検討されている。例えば、ヒドロキシル基を導入した共役ジエン系ゴム（WO 96/23027号公報）、アルコキシシリル基を導入した共役ジエン系ゴム（特開平9-208623号公報）、及びアルコキシシリル基と、アミノ基及び／又はヒドロキシル基とを導入した共役ジエン系ゴム（特開平9-208633号公報）が提案されている。しかし、これらの官能基を導入した共役ジエン系ゴムの多くは、無機充填剤との相互作用が強いため無機充填剤を混合する際に、無機充填剤の分散不良が生じたり、加工時の発熱が大きく、加工性に劣る等の問題を有している。
- 10 本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、転がり抵抗が小さく、また、優れた耐ウェットスキッド性を有し、更に、耐摩耗性及び引張強度等も良好であり、自動車のタイヤトレッド用等として有用な加硫ゴムを得ることができるゴム組成物を提供することを目的とする。
- 15 発明の開示
- タイヤトレッド等を形成するためのゴム組成物には、通常、引張強度、耐摩耗性等の向上を目的として、補強剤が配合されているが、シリカ等無機充填剤は凝集し易いため均一に分散させることが容易ではない。そして、補強剤が均一に分散していないゴム組成物を用いた場合は、補強剤を配合することによる所期の効果
- 20 効果が得られないことに加え、加工性が大幅に悪化することがある。そのため、無機充填剤を用いた場合、一般にシランカップリング剤を配合することにより分散性の向上が図られている。しかし、ゴム組成物に、特定の組成を有する架橋ゴムからなる微粒子を配合することにより、シランカップリング剤の配合量を低減しても、あるいはシランカップリング剤を配合しなくても、引張強度等を十分に向上
- 25 向上させることができ、且つ優れた加工性を有するゴム組成物が得られることが見出された。

本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、その構成は下記に示される。

第1の観点の発明のゴム組成物は、[1A] 繰り返し単位として、(a1) 共

役ジエン単量体単位 40～79.99質量%、(a2) 芳香族ビニル単量体単位 20～50質量%、及び(a3) 少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体から形成された単量体単位 0.01～10質量%を含み、(a1)、(a2) 及び(a3)の合計量が100質量%である架橋ゴム粒子、並びに[2A] 共役ジエン単量体単位のビニル結合量が10～30質量%であり、1,4-トランス結合量が55質量%を超える共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを含有することを特徴とする。

また、第2の観点の発明のゴム組成物は、[1B] 繰り返し単位として、(b1) 共役ジエン単量体単位 40～99.89質量%、(b2) 芳香族ビニル単量体単位 0～50質量%、(b3) 少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体から形成された単量体単位 0.01～10質量%、(b4) 1個の重合性不飽和基と、カルボン酸基(CO_2H 及び/又は CO_2^-)、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位 0.1～30質量%を含み、(b1)、(b2)、(b3) 及び(b4)の合計量が100質量%である架橋ゴム粒子、並びに[2B] 共役ジエン単量体単位のビニル結合量が10～30質量%であり、1,4-トランス結合量が55質量%を超える共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを含有することを特徴とする。

上記架橋ゴム粒子は、第1の観点の発明においては、共役ジエン単量体単位(a1)を形成する単量体、芳香族ビニル単量体単位(a2)を形成する単量体、及び少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体を重合して得られる。

また、第2の観点の発明における上記架橋ゴム粒子は、共役ジエン単量体単位(b1)を形成する単量体、必要に応じて芳香族ビニル単位(b2)を形成する単量体、及び少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体の各単量体に加えて、1個の重合性不飽和基と、カルボン酸基(CO_2H 及び/又は CO_2^-)、ヒドロキシル基及びエポキシ基のうちの少なくとも1種の官能基とを有する単量体を重合して得られる。

第1及び第2の観点の発明においては、後述する他の重合性不飽和単量体を用いることもできる。

上記共役ジエン単量体単位 (a 1) 及び (b 1) を形成する単量体としては、
1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、及びクロロプレン等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

- 5 第1の観点の発明に係わる上記共役ジエン単量体単位 (a 1) の含有量は、40～79.99質量%であり、特に55～79.99質量%であることが好ましい。また、第2の観点の発明に係わる上記共役ジエン単量体単位 (b 1) の含有量は、40～99.89質量%であり、特に55～99.89質量%であることが好ましい。上記共役ジエン単量体単位の含有量が下限値未満であると、加工性が改良されず、加硫ゴムの引張強度が低下する。

- 10 上記芳香族ビニル単量体単位 (a 2) 及び (b 2) を形成する単量体としては、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン及びtert-ブトキシスチレン等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

- 第1の観点の発明に係わる上記芳香族ビニル単量体単位 (a 2) の含有量は、20～50質量%であり、特に20～45質量%であることが好ましい。第2の観点の発明に係わる上記芳香族ビニル単量体単位 (b 2) の含有量は、0～50
20 質量%であり、特に0～45質量%であることが好ましい。上記芳香族ビニル単量体単位の含有量が50質量%を越える場合は、加硫ゴムの反発弾性が小さくなり、50℃における $\tan \delta$ が大きくなる傾向にある。

- 上記単量体単位 (a 3) 及び (b 3) を形成する、少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、
25 プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニル

ベンゼン及びトリビニルベンゼン等が挙げられる。これらのうち、ジビニルベンゼン等が好ましい。これらの単量体はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

上記少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体単位 (a 3) 及び (b 3) の含有量は、第1及び第2の観点に係わる発明において、0.01~10質量%であり、特に0.1~10質量%であることが好ましい。上記単量体単位の含有量が0.01質量%未満であると、ゴム組成物の加工性が低下する。一方、この含有量が10質量%を越える場合は、加工性が損なわれるとともに、加硫ゴムの引張強度等が大きく低下し、好ましくない。

10 第2の観点の発明に係わる単量体単位 (b 4) を形成する単量体のうち、1個の重合性不飽和基とカルボン酸基 (CO_2H 及び/又は CO_2^-) とを有する単量体としては、

① (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸及びけい皮酸等の不飽和カルボン酸類、

15 ②フタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ) アリルアルコール及び2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基含有不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル類、及びこれらの塩等のカルボン酸基含有化合物が挙げられる。

これらのうちでは不飽和カルボン酸類 (特に (メタ) アクリル酸等) が好ましい。また、これらのカルボン酸基を有する単量体は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

第2の観点の発明に係わる上記単量体単位 (b 4) を形成する単量体のうち、1個の重合性不飽和基とヒドロキシル基とを有する単量体としては、

25 ①2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート及び4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類、

②ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリ

コール（アルキレングリコール単位数は、例えば2～23）のモノ（メタ）アクリレート類、

- ③N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド及びN，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類、

- ④o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン及びp-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有芳香族ビニル化合物、

- ⑤（メタ）アリルアルコール等のヒドロキシ基含有化合物が挙げられる。

これらのうちではヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類及びヒドロキシル基含有芳香族ビニル化合物が好ましい。これらのヒドロキシル基を有する単量体は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

- 第2の観点の発明に係わる上記単量体単位（b4）を形成する単量体のうち、1個の重合性不飽和基とエポキシ基とを有する単量体としては、（メタ）アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート及び3，4-オキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有化合物が挙げられる。これらのエポキシ基を有する単量体は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

- 上記単量体単位（b4）を形成する単量体としては、ヒドロキシル基を有する単量体及び／又はエポキシ基を有する単量体が、加硫ゴムの反発弾性、耐摩耗性及びゴム組成物の加工性、特に未加硫ゴム組成物の収縮性低減の面から好ましい。

- また、上記単量体単位（b4）を形成する単量体は任意に選択して使用することができるが、後述する共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムに含まれる官能基との最適な組み合わせによって、ゴム組成物の加工性及び加硫ゴムの機械的強度等をより向上させることができる。また、カルボン酸基、ヒドロキシル基あるいはエポキシ基を有する単量体のうちの2種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、カルボン酸基を有する単量体とヒドロキシル基を有する単量体と

を組み合わせ、単量体単位（b 4）を形成する単量体として使用することもできる。

上記単量体単位（b 4）の含有量は0. 1～30質量%であり、特に0. 3～15質量%であることが好ましい。上記単量体単位（b 4）の含有量が0. 1質量%未満であると、架橋ゴム粒子と無機充填剤との親和性が不十分となり、ゴム組成物の加工性が低下することがある。一方、この含有量が30質量%を越える場合は、架橋ゴム粒子と無機充填剤とが相互に強く作用し合って、加工性が低下する傾向にある。

第1の観点の発明に係わる上記架橋ゴム粒子〔1A〕は、上記共役ジエン単量体単位（a 1）が40～79. 99質量%（好ましくは50～79. 99質量%）、上記芳香族ビニル単量体単位（a 2）が20～50質量%（好ましくは20～45質量%）、及び上記単量体単位（a 3）が0. 01～10質量%（好ましくは0. 1～10質量%）それぞれ含有される。

また、第2の観点の発明に係わる上記架橋ゴム粒子〔1B〕は、上記共役ジエン単量体単位（b 1）が40～99. 89質量%（好ましくは50～99. 89質量%）、上記芳香族ビニル単量体単位（b 2）が0～50質量%（好ましくは0～45質量%）、上記単量体単位（b 3）が0. 01～10質量%（好ましくは0. 1～10質量%）及び上記単量体単位（b 4）が0. 1～30質量%（好ましくは0. 3～15質量%）それぞれ含有される。上記好ましい範囲を有する各単量体単位の含有量の組み合わせは特に限定されない。

また、この第2の観点の発明において、上記芳香族ビニル単量体単位（b 2）は、0～50質量%の範囲内であれば特に限定されず、例えば、20～50質量%（この場合の上記共役ジエン単量体単位は40～79. 89質量%）でもよいし、20～45質量%（この場合の上記共役ジエン単量体単位は40～79. 89質量%）でもよいし、20%未満でもよいし、10%以下でもよいし、0質量%（含有されない。）でもよい。これらの場合において、上記単量体（b 4）としては、1個の重合性不飽和基と、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位が好ましい。特に、上記芳香族ビニル単量体単位（b 2）の含有量が20～50

- 質量%であり、上記共役ジエン単量体単位 (b 1) の含有量が40～79.89質量%であり、且つ、上記単量体単位 (b 4) が1個の重合性不飽和基と、ヒドロキシ基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位であるものとすることができる。また、
- 5 上記芳香族ビニル単量体単位 (b 2) の含有量が0質量%であり、上記共役ジエン単量体単位 (b 1) の含有量が40～99.89質量%であり、且つ、上記単量体単位 (b 4) としては、1個の重合性不飽和基と、ヒドロキシ基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位であるものとすることができる。このような構成を有する架橋ゴム粒子としては、官能基変性された架橋ポリブタジエンが挙げられる。
- 10

上記架橋ゴム粒子 [1 A] 及び [1 B] を構成する単量体単位としては、他の単量体単位を含むものとすることができる。この他の単量体単位を形成する他の重合性不飽和単量体としては、共重合し得る不飽和基を1個有する化合物が好ましく、その種類は特に限定されないが、極性基を有するものが好ましい。

- 15 この単量体としては、(メタ) アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ) アクリルアミド、マレイミド、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、*n*-プロピル(メタ) アクリレート、*i*s o-プロピル(メタ) アクリレート、*n*-ブチル(メタ) アクリレート、*i*s o-ブチル(メタ) アクリレート、*sec*-ブチル(メタ) アクリレート、*tert*-ブチル(メタ) アクリレート、*n*-アミル(メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート及びシクロヘキシル(メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。
- 20

- また、これらの単量体を使用する場合の使用量は、第1及び第2の観点の発明
- 25 では、架橋ゴム粒子を形成する単量体全量を100質量%とした場合に、0.1～5質量%、特に0.5～3質量%とすることができる。

上記架橋ゴム粒子は、該架橋ゴム粒子1gを100mlのトルエンに室温で24時間浸漬した後、100メッシュの金網で濾過した濾液中の固形分量から求めたトルエン不溶分が好ましくは80質量%以上であり、レーザ粒径解析システム

(大塚電子株式会社製、型式「LPA-3100」)を用いて測定した粒子径が好ましくは500nm以下の粒子状ゴムである。

上記架橋ゴム粒子は、例えば、ラジカル重合開始剤を用いる乳化重合あるいは懸濁重合等の重合方法により製造することができる。粒子の大きさ、粒子径の均一性の観点から乳化重合により製造することが好ましい。

乳化重合において用いられるラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド及びジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせにより代表されるレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

また、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノーレン及びγ-テルピネン類等の連鎖移動剤を併用することもできる。

乳化重合において用いられる乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらの乳化剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

懸濁重合において用いられる懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム及びヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの懸濁安定剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

乳化重合又は懸濁重合において、各単量体及びラジカル重合開始剤等は、反応容器に全量を投入してから重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的あるいは間欠的に添加してもよい。重合は酸素を除去した反応器を用いて0~80℃で行うことができ、反応途中で温度あるいは攪拌等の操作条件等を適宜に変更する

こともできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

第1及び第2の観点の発明において、上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムは、共役ジエン単量体単位を形成する単量体及び芳香族ビニル単量体単位を形成する単量体からなるものであれば特に限定されない。共役ジエン単量体単位を形成する単量体としては、上記(a1)を形成する単量体として例示した単量体を挙げることができ、また、芳香族ビニル単量体単位を形成する単量体としては、上記(a2)を形成する単量体として例示した単量体を挙げるができる。

尚、上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの芳香族ビニル単量体単位は、20～50質量%であることが好ましく、特に22～48質量%であることが好ましい。

更に、必要に応じてこれらの単量体と共重合可能な重合性不飽和単量体を用いてもよい。この重合性不飽和単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリルアミド、マレイミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、iso-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート及びシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムは、カルボン酸基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアルコキシシリル基のうちの少なくとも1種の官能基が導入された共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとすることもできる。それによって、無機充填剤と共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとの親和性を高めることができる。この官能基は架橋ゴム粒子に導入される官能基と同種であってもよいし、異なる種類の官能基であってもよい。このような官能基は、例えば、官能基を含有し、前述の単量体と共重合可能な重合性不飽和単量体を用いることにより導入することができる。

上記官能基含有単量体を用いて官能基を導入した共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムを用いる場合は、全ゴム成分に対する官能基を含有する単量体単位の含有量が0.1質量%から30質量%であることが好ましい。これらの単量体単位の含有量が0.1質量%未満では官能基導入の効果が得られにくく、30質量%を超える場合は、共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとシリカとが相互に強く作用し合い、加工性が低下することがあるため好ましくない。

また、上記架橋ゴム粒子において、上記芳香族ビニル単量体単位 (b2) の含有量が0であり、且つ、上記単量体単位 (b4) が、1個の重合性不飽和基と、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位である場合は、上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムに導入される上記官能基としては、カルボン酸基 (CO_2H 及び／又は CO_2^-)、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基及びアルコキシシリル基のうちの少なくとも1種のうち、ヒドロキシル基及び／又はエポキシ基が好ましい。

1個の重合性不飽和基と、カルボン酸基 (CO_2H 及び／又は CO_2^-)、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基及びアルコキシシリル基のうちの少なくとも1種の官能基とを有する単量体としては、上記架橋ゴム粒子の製造の場合と同様のカルボン酸基、ヒドロキシル基あるいはエポキシ基を有する単量体を使用することができ、また、アミノ基又はアルコキシシリル基を有する単量体を用いることもできる。

1個の重合性不飽和基とアミノ基を有する単量体としては、三級アミノ基を有する単量体が好ましく、

①ジメチルアミノメチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノメチル (メタ) アクリレート、2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-(ジ-n-プロピルアミノ) エチル (メタ) アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、2-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、2-(ジ-n-プロピルアミノ) プロピル (メタ) アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、3-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート及び3-(ジ-n-

プロピルアミノ) プロピル (メタ) アクリレート等のジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類、

- ②N-ジメチルアミノメチル (メタ) アクリルアミド、N-ジエチルアミノメチル (メタ) アクリルアミド、N- (2-ジメチルアミノエチル) (メタ) アクリルアミド、N- (2-ジエチルアミノエチル) (メタ) アクリルアミド、N- (2-ジメチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、N- (2-ジエチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、N- (3-ジメチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド及びN- (3-ジエチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド等のN-ジアルキルアミノアルキル基含有不飽和アミド類、
- ③N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ジメチル (p-ビニルベンジル) アミン、ジエチル (p-ビニルベンジル) アミン、ジメチル (p-ビニルフェネチル) アミン、ジエチル (p-ビニルフェネチル) アミン、ジメチル (p-ビニルベンジルオキシメチル) アミン、ジメチル [2- (p-ビニルベンジルオキシ) エチル] アミン、ジエチル (p-ビニルベンジルオキシメチル) アミン、ジエチル [2- (p-ビニルベンジルオキシ) エチル] アミン、ジメチル (p-ビニルフェネチルオキシメチル) アミン、ジメチル [2- (p-ビニルフェネチルオキシ) エチル] アミン、ジエチル (p-ビニルフェネチルオキシメチル) アミン、ジエチル [2- (p-ビニルフェネチルオキシ) エチル] アミン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジン等の三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物等のアミノ基含有化合物が挙げられる。

これらのうちではジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類及び三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物が好ましい。

1個の重合性不飽和基とアルコキシシリル基を有する単量体としては、

- (メタ) アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ) アクリロキ

シメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロ
ポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(
メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキ
シプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエ
5 トキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -
(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリ
ロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチ
ルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシ
シラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(
10 メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロ
キシプロピルメチルジベンジロキシシラン及び γ -(メタ)アクリロキシプロピ
ルジメチルフェノキシシラン等のアルコキシシリル基含有化合物が挙げられる。

これらの官能基を有する単量体は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用
することもできる。また、官能基の異なる単量体同士を併用してもよい。

15 第1及び第2の観点の発明に係わる上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴム
としては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合ゴム等が挙げられる。この共役
ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムの共役ジエン単量体単位のビニル結合量は好ま
しくは10~30質量%、更に好ましくは12~25質量%であり、1,4-ト
ランス結合量は好ましくは55質量%を超え、更に好ましくは60質量%を超え
20 る。尚、上限は通常、約85質量%である。ビニル結合量が増すと、加硫ゴムの
反発弾性及び耐摩耗性等が低下する傾向にある。また、1,4-トランス結合量
が少ないと引張強度が低下する傾向にある。ミクロ構造を上記の範囲に設定する
ことにより、これらの物性に優れた加硫ゴムを得ることができる。

第1及び第2の観点の発明において、上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴ
25 ムを構成する共役ジエン単量体単位の含有量は好ましくは50~80質量%、特
に好ましくは55~80質量%である。また、芳香族ビニル単量体単位の含有量
は好ましくは20~50質量%であり、特に好ましくは20~45質量%である
。

また、上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムが、官能基が導入された共役

ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムである場合、上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムを構成する共役ジエン単量体単位の含有量は好ましくは40～79.9質量%、特に好ましくは50～77.9質量%である。また、芳香族ビニル単量体単位の含有量は好ましくは20～50質量%であり、特に20～45質量%である。

芳香族ビニル単量体単位の含有量が少なくなると、加硫ゴムの耐ウェットスキッド性及び耐摩耗性が低下する傾向にある。一方、この含有量が多くなると、反発弾性が小さくなり、50℃における $\tan \delta$ が大きくなる傾向にある。芳香族ビニル単量体単位の含有量を上記の範囲に設定することにより、これらの物性に優れたゴム組成物を得ることができる。

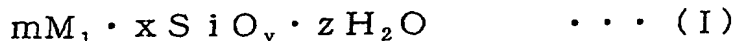
また、上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムは、この共重合ゴム1gを100mlのトルエンに室温で24時間浸漬した後、100メッシュの金網で濾過した濾液中の固形分量から求めたトルエン不溶分が好ましくは30質量%以下であり、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量が好ましくは100,000～2,000,000である。

第1及び第2の観点の発明に係わる上記共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムは、乳化重合あるいは懸濁重合により製造することができる。この重合方法は特に限定されないが、通常、乳化重合が好ましい。

第1及び第2の観点の発明のゴム組成物には、更に他のゴム成分を添加することができる。このゴム成分としては、ジエン系ゴムが好ましく、例えば、天然ゴム、イソプレングム、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン－プロピレン－ジエン三元共重合体ゴム等が挙げられる。これらのうち、得られるゴム組成物の未加硫時、加硫時の物性及び原料ゴムの入手し易さ等の観点から、天然ゴム、スチレンブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴムが好ましい。

本発明のゴム組成物には、通常、充填剤が配合される。この充填剤としては特に限定されないが、シリカ、及び下記一般式（I）で表される無機化合物からなる無機充填剤や、カーボンブラック、カーボン・シリカデュアル・フェーズフィ

ラー等が挙げられる。



5 [式 (I) 中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ 1～5 の整数、0～10 の整数、2～5 の整数、及び 0～10 の整数である]

特に、補強性無機充填剤を配合してなるゴム組成物において、本発明の効果は顕著に現われる。

上記一般式 (I) で表される無機化合物としては、アルミナー水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム [$Al(OH)_3$]、水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$]、酸化マグネシウム (MgO)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、チタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム [$Ca(OH)_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム ($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノケイ酸塩等が例示でき、 M がアルミニウムであることが好ましい。これらの無機化合物の粒径は、好ましくは $10 \mu m$ 以下、より好ましくは $3 \mu m$ 以下である。該無機充填材の粒径を $10 \mu m$ 以下とすることにより、加硫ゴムの耐破壊特性、耐摩耗性を良好に維持することができる。

上記補強性充填剤のうち、シリカ、水酸化アルミニウム、カーボンブラック及びカーボン・シリカデュアル・フェーズフィラーが好ましく用いられる。

シリカとしては、一般に合成ゴムの明色補強配合剤として用いられているもの

- を使用することができる。このシリカの種類等は特に限定されないが、湿式法ホワイトカーボン（特開昭62-62838号公報に記載された沈降シリカ）、乾式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカ及び等が挙げられる。これらのうち、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが特に好ましい。これらのシリカ系化合物はそれぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。このシリカの比表面積も特に限定されないが、窒素吸着比表面積（ASTM D3037-81に準じBET法により測定される値）で好ましくは50~400m²/g、より好ましくは50~220m²/g、更には70~220m²/gであれば、補強性、耐摩耗性及び発熱性等が十分に改良される。
- 10 上記カーボンブラックの種類等は特に限定されないが、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト等を使用することができる。これらのうちでは特にファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEF等が挙げられる。
- 15 これらのカーボンブラックは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

- ASTM D3037-81に準拠して測定したカーボンブラックの窒素吸着比表面積は特に限定されないが、好ましくは5~200m²/g、より好ましくは50~150m²/g、更には80~130m²/gであれば、加硫ゴムの引
- 20 張強度、耐摩耗性等が十分に向上する。また、カーボンブラックのDBP吸着量も特に限定されないが、5~300ml/100g、特に50~200ml/100g、更には80~160ml/100gであれば、引張強度、耐摩耗性等が十分に改良されるため好ましい。更に、カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に記載されたセチルトリメチルアンモニウムブロマイドの吸着
- 25 比表面積が110~170m²/gであり、165MPaの圧力で4回繰り返し圧縮した後のDBP（24M4DBP）吸油量が110~130ml/100gであるハイストラクチャーカーボンブラックを用いることにより、耐摩耗性を更に向上させることができる。

補強性充填剤の含有量は、架橋ゴム粒子と共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴ

- ムとの合計量を100部とした場合に、20～200部、特に30～180部、
更には30～150部とすることが好ましい。補強性充填剤の含有量が少ないと
、十分な補強効果が得られず、その結果、加硫ゴムの引張強度等が低下する傾向
にある。一方、この含有量が多くなると未加硫時の作業性が低下する傾向にある
5 。補強性充填剤を上記の範囲とすることにより、未加硫時の作業性に優れ、加硫
時の物性にも優れるゴム組成物を得ることができる。

本発明のゴム組成物には、上記の充填剤の他、以下の各種の成分を配合すること
ができる。

- 石油系配合油である芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、パ
ラフィン系プロセスオイル等のゴム用伸展油を配合することができる。この伸展
10 油としては、芳香族系及びナフテン系のプロセスオイルが好ましい。これらの伸
展油の配合量としては、ゴム成分の固形分100部に対して、好ましくは10.0
部以下、より好ましくは8.0部以下、更に好ましくは7.0部以下である。100
部を超えるとゴム組成物の粘度が著しく低下し好ましくない。

- 15 加硫促進剤として、アルデヒドアンモニア系、グアニジン系、チオウレア系、
チアゾール系及びジチオカルバミン酸系等が使用することができ、これらは架橋
ゴム粒子と共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとその他のゴム成分との合計量
を100部とした場合に、0.5～15部、特に1～10部配合することが好ま
しい。更に、加硫剤としては、硫黄が代表的なものであるが、その他に硫黄含有
20 化合物、過酸化物等を用いることもできる。この加硫剤は、架橋ゴム粒子と共役
ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとその他のゴム成分との合計量を100部とし
た場合に、通常、0.5～10部、特に1～6部配合することが好ましい。

- この他に、シランカップリング剤、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤、軟化剤
、及び酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の無機充填剤等を適量配
25 合することもできる。

また、本発明のゴム組成物及びそれを用いたゴム製品は、以下のようにして製
造することができる。

先ず、架橋ゴム粒子、共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴム、その他のゴム成
分、無機充填剤、補強性充填剤、軟化剤、その他の配合剤等をバンバリーミキサ

等の混練機を使用して70～180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これにさらに硫黄等の加硫剤及び加硫促進剤等を、バンバリーミキサあるいはミキシングロール等を用いて混練し、所定の形状に成形する。次いで、140～180℃の温度で加硫し、所望の加硫ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

- 5 本発明のゴム組成物を用いて得られる加硫ゴムは、優れた耐ウェットスキッド性、引張強度及び反発弾性等を有している。また、良好な加工性をも併せ有しており、このゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物として有用であり、特に、タイヤトレッド用として好適である。

- 10 本発明のゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤは、低燃費性、操縦安定性、破壊特性及び耐摩耗性に優れており、しかも、該ゴム組成物の加工性が良好であるので、生産性にも優れている。

- 15 本発明の空気入りタイヤは通常の方法によって製造される。即ち、必要に応じて上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物を未加硫の段階でトレッド用部材に押し出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形することにより生タイヤを成形し、この生タイヤを加硫期中で加熱加圧することにより、本発明の空気入りタイヤを得る。

尚、本発明の空気入りタイヤにおいて、タイヤ内部に充填する気体としては空気のほかにも、窒素などの不活性な気体を用いることができる。

- 20 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されない。

[1] 架橋ゴム粒子の製造

- 25 重合用容器に水200部、ロジン酸石鹼4.5部、及び表1の組成の単量体（表1における単位は「部」である。）を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキシド0.1部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第一鉄7水和物0.05部、及びソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して12時間重合させ、架橋ゴム粒子1～11を含むエマルジョンを得た。重

合転化率は略100%であった。

次いで、このエマルジョンに、架橋ゴム粒子の固形分100部に対して37.5部となるようにアロマオイルを配合し、これを硫酸と塩により凝固させてクラムとした後、熱風乾燥機により乾燥させ、アロマオイルを含有する架橋ゴム粒子
5 (アロマオイル含有架橋ゴム粒子という。) 1a~11aを得た。

表1

架橋ゴム粒子	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
仕込	63	60	61	58	53	60	58	55	93	88	93
ジビニルベンゼン	35	35	35	35	35	35	35	35			
メタクリル酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2-ヒドロキシエチルメタクリレート		3									
グリジジルメタクリレート			2	5	10				5	10	
						3	5	8			5

〔2〕 共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの製造

- 重合用容器に水200部、ロジン酸石鹼4.5部、及び表2、3の組成の単量体（表2、3における単位は「部」である。）を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第一鉄7水和物0.05部、及びソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始した。重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた後、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、共役ジエン系ゴム1～11を含むエマルジョンを得た。

- 次いで、このエマルジョンに、共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの固形分100部に対して37.5部となるようにアロマオイルを配合し、これを硫酸と塩により凝固させてクラムとした後、熱風乾燥機により乾燥させ、アロマオイルを含有する共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴム1b～10bを得た。

- 尚、共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの重量平均分子量を、GPCを使用し、標準ポリスチレン換算により求めた。

表 2

共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴム		1	2	3	4	5
仕 込 み 量	ブタジエン	58	57	56	55	57.5
	スチレン	42	42	42	42	42
	メタクリル酸		1			
	ジエチルアミノエチルメタクリレート			2		
	4-ビニルピリジン				3	
結 合 量	2-ヒドロキシエチルメタクリレート					0.5
	スチレン	35.1	34.5	34.2	35.4	35.0
	メタクリル酸		0.8			
	ジエチルアミノエチルメタクリレート			1.9		
	4-ビニルピリジン				2.5	
ブタジエン単位	2-ヒドロキシエチルメタクリレート					0.4
	ビニル結合力 (wt %)	17.3	17.0	17.7	17.5	17.0
	1, 4-トランス結合力 (wt %)	65.9	66.3	64.5	65.3	66.4
重量平均分子量 ($\times 10^4$)		67	71	69	65	70

表3

共役エン/芳香族ビニル共重合ゴム		6	7	8	9	10	11
仕込み量	ブタジエン	57	55	57.5	57	57.5	72
	スチレン	42	42	42	42	42	28
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1	3				
	グリシジルメタクリレート			0.5	1		
	γ-メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン					0.5	
	スチレン	34.3	33.6	35.1	34.7	35.1	23.5
結合量	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0.7	2.4				
	グリシジルメタクリレート			0.4	1.2		
	γ-メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン					0.4	
	ビニル結合量 (wt %)	17.2	17.0	17.5	17.3	17.8	17.3
ブタジエン単位		64.9	66.6	65.7	64.8	65.1	66.0
重量平均分子量 ($\times 10^4$)		68	71	65	68	66	47

[3] 架橋ゴム粒子と共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとの湿式混合

- 架橋ゴム粒子を含むエマルジョンと共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムを含むエマルジョンとを、固形分で表4の量比になるように混合し、湿式混合ゴム1～12を得た。その後、混合されたエマルジョンに含まれる架橋ゴム粒子及び共
- 5 役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの固形分100部に対して37.5部のアロマオイルを配合し、これを硫酸と塩により凝固させてクラムとした後、熱風乾燥機により乾燥させ、アロマオイルを含有する湿式混合ゴム1c～11cを得た。この湿式混合によれば、架橋ゴム粒子と共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムとを乾式で混合する場合に比べてより均一に混合することができる。

[4] ゴム組成物及び加硫ゴムの調製並びに評価

上記のようにして得られたアロマオイル含有架橋ゴム粒子 1 a ~ 1 1 a 及びア
ロマオイル含有共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴム 1 b ~ 1 0 b を使用し、表
5 ~ 8 の配合処方ではラボプラストミル（東洋精機株式会社製）により混練してゴ
ム組成物とした。尚、同表中における「架橋ゴム粒子」欄の配合数字は、アロマ
5 オイル含有架橋ゴム粒子中に含まれるゴム量、「共役ジエン／芳香族ビニル共重
合ゴム」欄の配合数字は、アロマオイル含有共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴ
ム中に含まれるゴム量、「含有されるアロマオイル量」欄中の数字は、アロマオ
イル含有架橋ゴム粒子中に含まれるアロマオイル量と、アロマオイル含有共役ジ
10 エン／芳香族ビニル共重合ゴム中に含まれるアロマオイル量との合計量を示して
いる。その後、加硫プレスにより、160℃で20分加硫し、加硫ゴムを得た（
実施例 1 ~ 26）。また、上記のようにして得られたアロマオイルを含有する湿
式混合ゴム 1 c ~ 1 1 c 又はアロマオイルを含有しない湿式混合ゴム 1 2 を使用
し、同様にして表 1 1 ~ 1 3 に記載のゴム組成物を得、上記と同様にして加硫し
15 、加硫ゴムを得た（実施例 2 7 ~ 4 1）。更に、アロマオイル含有架橋ゴム粒子
又はアロマオイルを含有する湿式混合ゴムを用いず、アロマオイル含有共役ジ
エン／芳香族ビニル共重合ゴムのみを使用し、同様にして表 9、10、12 及び 1
3 に記載のゴム組成物を得て、これらを同様にして加硫し、加硫ゴムを得た（比
較例 1 ~ 1 3）。尚、実施例 4 1 及び比較例 1 3 は、所定の非油展ゴムに、配合
20 時に 10 部のアロマオイルを添加したものである。表 1 3 において、アロマオ
イル含有架橋ゴム粒子及びアロマオイル含有共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴム
以外の他のゴム成分として、天然ゴム、及びブタジエンゴム（商標「JSR B
R 0 1」、JSR 株式会社製）を用いた。

これら実施例 1 ~ 4 0 及び比較例 1 ~ 1 2 のゴム組成物及び加硫ゴムの物性を
25 測定した。その結果を表 5 ~ 1 3 に併記する。

尚、上記の配合処方において用いた配合剤としては、以下のものを用いた。

(i) シリカ；日本シリカ株式会社製、商標「ニプシルAQ」

(ii) 水酸化アルミニウム；昭和電工株式会社製、商標「ハイジライトH-43
M」

(iii) カーボンブラック；三菱化学株式会社製、商標「ダイヤブラックN220」

(iv) シランカップリング剤；デグッサ社製、商標「Si69」

(v) 老化防止剤；大内新興化学工業株式会社製、商標「ノクラック810NA」

(vi) 加硫促進剤 (I)；大内新興化学工業株式会社製、商標「ノクセラーCZ」

(vii) 加硫促進剤 (II)；大内新興化学工業株式会社製、商標「ノクセラーD」

10 各単量体の結合量及び各物性の測定は以下の方法により行った。

(a) 結合スチレン量 (質量%)；赤外吸収スペクトル法により検量線を作成して求めた。

(b) ブタジエン単位のビニル結合量及び1,4-トランス結合量 (質量%)；赤外吸収スペクトル法 (モレロ法) により求めた。

15 (c) カルボン酸基含有単量体結合量 (質量%)；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、精製したゴムをクロロホルムに溶解し、中和滴定により求めた。

(d) アミノ基含有単量体結合量 (質量%)；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールにより再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、精製したゴムの元素分析を行い、窒素含有量から算出した。

20 (e) ヒドロキシル含有単量体結合量 (質量%)；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、精製したゴムを270 MHz ^1H -NMRで測定した。

(f) エポキシ基含有単量体結合量 (質量%)；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、Jay法 [R. Jay; Anal. Chem., 36, 667 (1964)] に準じて、

25 滴定により求めた。

(g) アルコキシシリル基含有単量体結合量 (質量%)；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、精製

したゴムを270MHz ^1H -NMRで測定した。

(h) 加工性；ゴム組成物をロールにより混練した際のロールへの巻き付き性により評価した。尚、評価基準は以下のとおりである。

- ◎；ロール面からの浮きがなく、優れている。○；僅かに浮き上がる程度であり、良好である。△；巻き付くが、浮き上がり易く、劣っている。×；ほとんど巻き付かず、非常に劣っている。

(i) 未加硫ゴムシートの収縮；ゴム組成物をロールにより混練した後の未加硫ゴムシートの収縮の程度、及び表面状態等を目視で評価した。尚、評価基準は以下のとおりである。

- ◎；収縮が極めて小さく、未加硫ゴムシートの表面が平滑で艶があり、優れている。○；収縮が小さく、未加硫ゴムシートの表面が平滑であり、良好である。△；収縮が大きくあり、劣っている。×；収縮が極めて大きく、未加硫ゴムシートの耳切れがあり、非常に劣っている。

- (j) ムーニー粘度 [ML_{1+4} (100℃)]；JIS K 6300-1994に準拠し、測定温度100℃、予熱1分、測定4分の条件で測定した。

(k) 引張特性；JIS K 6301-1995に準拠し、3号型試験片を用い、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で、破断時伸び(%)及び引張強さ(MPa)を測定した。

(l) 反発弾性；ダンロップトリプソメータを用いて50℃で測定した。

- (m) $\tan \delta$ ；米国レオメトリックス社製の動的アナライザー(RDA)を使用し、動歪み3%、周波数10Hz、測定温度50℃の条件で測定した。数値が小さいほど、転がり抵抗が小さく良好である。

- (n) ランボーン耐摩耗指数；ランボーン型摩耗試験機を使用し、スリップ率が60%での摩耗量を測定し、摩耗量の逆数をコントロールを100として指数表示をした。測定温度は50℃である。指数が大きいほど耐摩耗性は良好である。

表5

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ゴ ム 成 分	架橋ゴム粒子	1a	10					
		2a		10				
		3a					10	
		4a			10			10
		7a				10		
	共役ジエン/芳香族 ビニル共重合ゴム	1b	90		90	90		
		2b		90				
含有されるアロマトイル量		5b					90	90
			37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ			60	60	60	60	60	60
カーボンブラック			10	10	10	10	10	10
シランカップリング剤			3	3	0	3	3	0
酸化亜鉛			3	3	3	3	3	3
ステアリン酸			2	2	2	2	2	2
老化防止剤			1	1	1	1	1	1
硫黄			2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	5.0
加硫促進剤	(I)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)		1	1	1	1	1	1
加工性			◎	◎	◎	◎	◎	◎
未加硫ゴムシートの収縮			○	○	○	○	○	○
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]			57	58	65	67	65	76
伸び (%)			370	360	350	350	360	350
引張強度 (MPa)			19	20	18	19	20	19
反発弾性 (%)			51	52	52	52	51	55
3%tan δ (50°C)			0.16	0.14	0.11	0.15	0.14	0.09
ランボーン耐摩耗指数			101	105	110	115	118	117

表6

ゴ ム 成 分	実施例B	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
	4a	10	10				
架橋ゴム粒子	5a	10					
	6a			10			
	7a				10		10
	8a					10	
	5b	90					
共役ジエン/芳香族 ビニル共重合ゴム	6b		90				
	7b			90			
	8b				90	90	
	9b						90
	含有されるアロマトイル量	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ	60	60	60	60	60	60	60
カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10
シランカップリング剤	3	0	3	3	0	0	3
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2.2	5.0	2.2	2.2	5.0	5.0	2.2
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1	1	1
加工性	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
未加硫ゴムシートの収縮	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]	80	85	89	67	73	75	80
伸び (%)	360	310	300	270	280	270	150
引張強度 (MPa)	19	21	18	17	18	17	15
反発弾性 (%)	55	56	57	55	56	57	54
3%tan δ (50°C)	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.11
ランボーン耐磨耗指数	113	117	118	117	125	120	112

表7

	実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		実施例19		実施例20	
	2a	10	4a	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ゴ ム 成 分	架橋ゴム粒子											
共役ジエン／芳香族 ビニル共重合ゴム	2b											
	3b	90					90					
	5b		90									
	8b								90			
	10b										90	
	含有されるアロマトイル量	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	
シリカ		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
水酸化アルミニウム												
カーボンブラック		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
シランカップリング剤		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	(II)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
未加硫ゴムシートの収縮		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		72	78	78	78	63	68	67	67	67	78	
伸び (%)		320	300	300	300	330	350	270	270	270	300	
引張強度 (MPa)		20	21	21	21	19	19	16	16	16	17	
反発弾性 (%)		50	54	54	54	50	55	54	54	54	50	
3%tan δ (50°C)		0.14	0.1	0.1	0.1	0.14	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	
ランボーン耐磨耗指数		120	115	115	115	110	120	117	117	117	121	

表8

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
ゴ ム 成 分	架橋ゴム粒子	7a	10	10	10					
		9a				10			10	10
		10a					10			
		11a						10		10
	共役ジエン／芳香族 ビニル共重合ゴム	1b				90	90			
		4b	90							
		5b		90					90	
		8b								90
		10b			90					
		含有されるアロマトイル量		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ		60	60	60	60	60	60	60	60	
カーボンブラック		10	10	10	10	10	10	10	10	
シランカップリング剤		3	0	3	3	3	3	3	3	
酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3	3	3	
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2	2	
老化防止剤		1	1	1	1	1	1	1	1	
硫黄		2.2	5.0	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	(II)	1	1	1	1	1	1	1	1	
加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
未加硫ゴムシートの収縮		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		70	78	78	68	69	66	75	70	
伸び (%)		280	310	300	350	350	360	350	290	
引張強度 (MPa)		18	20	16	19	20	20	20	18	
反発弾性 (%)		55	55	50	53	54	52	56	55	
3%tan δ (50°C)		0.09	0.09	0.09	0.14	0.13	0.13	0.08	0.08	
ランボーン耐磨耗指数		125	120	125	118	120	120	121	120	

表9

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ゴ ム 成 分	1b	100	100			
	2b			100		
	3b				100	
	4b					100
含有されるアロマトイル量		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ		60	60	60	60	60
カーボンブラック		10	10	10	10	10
シランカップリング剤		6	3	6	3	6
酸化亜鉛		3	3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2	2
老化防止剤		1	1	1	1	1
硫黄		1.5	2.2	1.5	2.2	1.5
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1	1
加工性		○	×	△	×	×
未加硫ゴムシート収縮		△	△	×	×	△
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		47	62	58	53	59
伸び (%)		380	390	320	370	220
引張強度 (MPa)		21	21	19	20	19
反発弾性 (%)		49	50	47	52	53
3%tanδ (50°C)		0.19	0.18	0.20	0.15	0.12
ランボーン耐磨耗指数		100	88	105	108	117

表10

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
ゴ ム 成 分	5b	100			
	6b		100		
	9b			100	
	10b				100
含有されるアロマトイル量		37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ		60	60	60	60
カーボンブラック		10	10	10	10
シランカップリング剤		3	6	3	6
酸化亜鉛		3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2
老化防止剤		1	1	1	1
硫黄		1.5	2.2	1.5	1.5
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1
加工性		△	×	△	×
未加硫ゴムシートの収縮		△	×	△	△
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		65	76	83	85
伸び (%)		380	320	150	270
引張強度 (MPa)		22	21	17	16
反発弾性 (%)		55	57	53	5
3%tan δ (50°C)		0.11	0.10	0.12	0.12
ランボーン耐磨耗指数		120	115	115	115

表11

		実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
ゴ ム 成 分	1c	100				
	2c		100			
	3c			100		
	4c				100	
	5c					100
含有されるアロマトイル量		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
シリカ		60	60	60	60	60
カーボンブラック		10	10	10	10	10
シランカップリング剤		3	3	3	3	3
酸化亜鉛		3	3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2	2
老化防止剤		1	1	1	1	1
硫黄		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1	1
加工性		◎	◎	◎	◎	◎
未加硫ゴムシートの収縮		○	◎	◎	◎	◎
ムーニー粘度[$M_{L+4}(100^{\circ}\text{C})$]		54	65	65	79	70
伸び (%)		390	370	370	370	290
引張強度 (MPa)		21	21	21	20	19
反発弾性 (%)		54	55	53	56	56
3%tan δ (50°C)		0.10	0.13	0.12	0.08	0.08
ランボーン耐磨耗指数		110	119	120	119	125

表12

		実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	比較例10	実施例41	比較例13
ゴ ム 成 分	6c	100						
	7c		100		100			
	8c			100				
	12						100	
	1b					100		
共役ジエン/芳香族 ビニル共重合ゴム								100
含有されるアロマトイル量		37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	*10	*10
シリカ		60	60	60	55	55	45	45
水酸化アルミニウム					10	10		
カーボンブラック		10	10	10	10	10	5	5
シランカップリング剤		3	3	3	6	6	4.5	4.5
酸化亜鉛		3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤		1	1	1	1	1	1	1
硫黄		2.2	2.2	2.2	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1	1	1	1
加工性		◎	◎	◎	◎	△	△	◎
未加硫ゴムシートの収縮		◎	◎	◎	◎	×	×	○
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		66	67	66	64	60	56	53
伸び (%)		370	370	370	400	400	430	440
引張強度 (MPa)		21	21	21	20	19	20	19
反発弾性 (%)		56	57	54	52	51	60	55
3%tan δ (50°C)		0.12	0.11	0.12	0.16	0.17	0.08	0.11
ランボーン耐磨耗指数		122	123	121	103	92	112	100

*: 配合時に添加したアロマトイル量

表13

		実施例39	実施例40	比較例11	比較例12
ゴ ム 成 分	共役ジエン/芳香族 ビニル共重合ゴム	1b		70	70
	湿式混合ゴム	2c	70		
	含有されるアロマトイル量	26.25	26.25	26.25	26.25
	天然ゴム	30		30	
	ブタジエンゴム		30		30
シリカ		60	60	60	60
カーボンブラック		10	10	10	10
シランカップリング剤		6	6	6	6
酸化亜鉛		3	3	3	3
ステアリン酸		2	2	2	2
老化防止剤		1	1	1	1
硫黄		1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤	(I)	1.5	1.5	1.5	1.5
	(II)	1	1	1	1
加工性		◎	○	○	△
未加硫ゴムシートの収縮		◎	◎	△	△
ムーニー粘度[ML ₁₊₄ (100°C)]		58	56	54	52
伸び (%)		350	350	350	355
引張強度 (MPa)		19	19	19	18
反発弾性 (%)		59	59	58	57
3%tan δ (50°C)		0.13	0.13	0.13	0.13
ランボーン耐摩耗指数		115	118	110	114

試験結果

- 表 5、6、7、8、11 及び 12 に示される結果によれば、実施例 1～38 のゴム組成物は、いずれも加工性及び寸法安定性に優れ、また、加硫ゴムの物性も良好であることが分かる。特に、反発弾性が大きく、 $\tan \delta$ が小さいため、
- 5 タイヤに用いた場合に転がり抵抗を低減することができる。また、ランボーン耐摩耗指数も十分に大きく、耐摩耗性に優れた加硫ゴムが得られることが分かる。更に、シランカップリング剤が配合されていない実施例においても、優れた性能のゴム組成物及び加硫ゴムが得られている。更に、シランカップリング剤が 3 部という同配合量である実施例 1 と比較例 2 とを比較すると、比較例 2 のランボーン
- 10 耐摩耗指数が 88 に対して、実施例 1 では 101 と大きく改良されている。また、表 13 の結果（実施例 39 及び 40）によれば、架橋ゴム粒子及び共役ジエン／芳香族ビニル共重合ゴムの他に、ジエン系ゴムを添加した場合でも加工性及び寸法安定性に優れ、反発弾性、ランボーン耐摩耗指数の良好な加硫ゴムが得られることが分かる。
- 15 一方、表 9 及び 10（比較例 1～9）、更に表 12（比較例 10）及び表 13（比較例 11 及び 12）の結果によれば、比較例 1 を除き加工性に劣り、また、比較例 6、7、11 及び 12 を除き反発弾性に劣り、全ての比較例において $\tan \delta$ 及びランボーン耐摩耗指数に劣り、いずれも全ての性能に優れたバランスの
- 20 良い加硫ゴムは得られていないことが分かる。このように、比較例のゴム組成物では、転がり抵抗が小さく、耐摩耗性等に優れた安定した性能のタイヤ等として有用な加硫ゴムは得られないことが推察される。

発明の効果

- 本発明のゴム組成物は、良好な加工性を有し、転がり抵抗が小さく、優れた耐
- 25 ウェットスキッド性及び耐摩耗性等を有する加硫ゴムとすることができ、タイヤ用として有用である。

請求の範囲

1. [1 A] 繰り返し単位として、(a 1) 共役ジエン単量体単位 40～79.89 質量%、(a 2) 芳香族ビニル単量体単位 20～50 質量%、及び (a 3) 少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する単量体から形成された単量体単位 0.01～10 質量%を含み、(a 1)、(a 2) 及び (a 3) の合計量が 100 質量%である架橋ゴム粒子、並びに [2 A] 共役ジエン単量体単位のビニル結合量が 10～30 質量%であり、1, 4-トランス結合量が 55 質量%を超える共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを含有することを特徴とするゴム組成物。
- 5 2. [1 B] 繰り返し単位として、(b 1) 共役ジエン単量体単位 40～99.89 質量%、(b 2) 芳香族ビニル単量体単位 0～50 質量%、(b 3) 少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する単量体から形成された単量体単位 0.01～10 質量%、(b 4) 1 個の重合性不飽和基と、カルボン酸基 (CO_2H 及び/又は CO_2^-)、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位 0.1～30 質量%を含み、(b 1)、(b 2)、(b 3) 及び (b 4) の合計量が 100 質量%である架橋ゴム粒子、並びに [2 B] 共役ジエン単量体単位のビニル結合量が 10～30 質量%であり、1, 4-トランス結合量が 55 質量%を超える共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを含有することを特徴とするゴム組成物。
- 10 3. 上記共役ジエン単量体単位 (b 1) の含有量が 40～79.89 質量%であり、上記芳香族ビニル単量体単位 (b 2) の含有量が 20～50 質量%であり、上記単量体単位 (b 4) は、1 個の重合性不飽和基と、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位である請求項 2 に記載のゴム組成物。
- 15 4. 上記芳香族ビニル単量体単位 (b 2) の含有量が 0 であり、上記単量体単位 (b 4) は、1 個の重合性不飽和基と、ヒドロキシル基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基とを有する単量体から形成された単量体単位である請求項 2 に記載のゴム組成物。
- 20 5. 上記架橋ゴム粒子を構成する上記共役ジエン単量体単位を形成する単量体は、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、イソプレン及

びクロロプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

上記架橋ゴム粒子を構成する上記芳香族ビニル単量体単位を形成する単量体は、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン及びtert-ブトキシスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

上記架橋ゴム粒子を形成する、上記少なくとも2個の重合性不飽和基を有する単量体は、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン及びトリビニルベンゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至3のいずれかに記載のゴム組成物。

6. 上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを構成する共役ジエン単量体単位を形成する単量体は、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、イソプレン及びクロロプレンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを構成する芳香族ビニル単量体単位を形成する単量体は、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン及びtert-ブトキシスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至5のいずれかに記載のゴム組成物。

7. 上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを構成する単量体単位としては、更に、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリルアミド、マレイミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i s o-ブ

ロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*iso*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-アミル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及びシクロヘキシル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種から形成される単量体単位を含む請求項1乃至6のいずれかに記載のゴム組成物。

8. 更に上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムを形成する単量体が、1個の重合性不飽和基と、カルボン酸基（ CO_2H 及び/又は CO_2^- ）、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基とを有する単量体であり、該単量体から形成された単量体単位を、上記共役ジエン/芳香族ビニル共重合ゴムに対して0.1~30質量%含有する請求項1乃至7のいずれかに記載のゴム組成物。

9. 上記1個の重合性不飽和基と官能基とを有する単量体は、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸及びけい皮酸、並びに、フタル酸、こはく酸又はアジピン酸のうちの少なくとも1種の酸と、（メタ）アリルアルコール又は2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとのモノエステル、並びに、これらの塩のカルボン酸基含有化合物、

ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（ジ-*n*-プロピルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、2-（ジ-*n*-プロピルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、3-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート及び3-（ジ-*n*-プロピルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、並びに、*N*-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジエチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-（2-ジメチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、*N*-（2-ジエチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、*N*-（

- 2-ジメチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(2-ジエチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド及びN-(3-ジエチルアミノプロピル) (メタ) アクリルアミド、並びに、N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ジメチル(p-ビニルベンジル) アミン、ジエチル(p-ビニルベンジル) アミン、ジメチル(p-ビニルフェネチル) アミン、ジエチル(p-ビニルフェネチル) アミン、ジメチル(p-ビニルベンジルオキシメチル) アミン、ジメチル[2-(p-ビニルベンジルオキシ) エチル] アミン、ジエチル(p-ビニルベンジルオキシメチル) アミン、ジエチル[2-(p-ビニルベンジルオキシ) エチル] アミン、ジメチル(p-ビニルフェネチルオキシメチル) アミン、ジメチル[2-(p-ビニルフェネチルオキシ) エチル] アミン、ジエチル(p-ビニルフェネチルオキシメチル) アミン、ジエチル[2-(p-ビニルフェネチルオキシ) エチル] アミン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン及び4-ビニルピリジンのアミノ基含有化合物、
- 15 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート及び4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、並びに、ポリエチレングリコール(エチレングリコール単位数は2~23)のモノ(メタ) アクリレート及びポリプロピレングリコール(プロピレングリコール単位数は2~23)のモノ(メタ) アクリレート、並びに、N-ヒドロキシメチル(メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド及びN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、並びに、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン及びp-ビニルベンジルアルコール、並びに、(メタ) アリルアルコールのヒドロキシル基含有化合物、
- 25 (メタ) アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ) アクリレート及び3, 4-オキシシクロヘキシル(メタ) アクリレートのエポキシ基含有化合物、及

び、

(メタ) アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ) アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシラン及び γ -(メタ) アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシランのアルコキシシリル基含有化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載のゴム組成物。

10 10. 上記単量体単位(b4)を形成する単量体が、

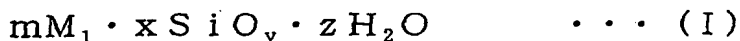
(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸及びけい皮酸、並びに、フタル酸、こはく酸又はアジピン酸のうちの少なくとも1種の酸と、(メタ) アリルアルコール又は2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレートとのモノエステル、並びに、これらの塩のカルボン酸基含有化合物、

25 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート及び4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、並びに、ポリエチレングリコール(エチレングリコール単位数は2~23)のモノ(メタ) アクリレート及びポ

リプロピレングリコール（プロピレングリコール単位数は2～23）のモノ（メタ）アクリレート、並びに、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド及びN, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、並びに、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン及びp-ビニルベンジルアルコール、並びに、（メタ）アリルアルコールのヒドロキシル基含有化合物、

（メタ）アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート及び3, 4-オキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートのエポキシ基含有化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2乃至9のいずれかに記載のゴム組成物。

11. 更に下記一般式（I）で表される無機化合物、シリカ及びカーボンブラックからなる群から選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤を含有する請求項1乃至10のいずれかに記載のゴム組成物。



[式（I）中、 M_1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタン、カルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物又は水酸化物、及びそれらの水和物から選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y 及び z は、それぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数、及び0～10の整数である]

12. タイヤ用である請求項1乃至11のいずれかに記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/06, C08K3/34, C08K3/36, C08K3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/06, C08K3/34, C08K3/36, C08K3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPIL FILE "C08L9/06", "particle", "trans", in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-204217 A (Bayer Aktiengesellschaft), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0005], [0010], [0014], [0019] & EP 854170 A1 & DE 19701488 A & CA 2226917 A & KR 98070564 A & US 6127488 A	1-12
A	JP 02-300245 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 December, 1990 (12.12.90), Claims; Field of Industrial Application (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2001 (14.08.01)Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/06, C08K3/34, C08K3/36, C08K3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/06, C08K3/34, C08K3/36, C08K3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Derwent WPI アブストラクト中の "C08L9/06", "particle", "trans"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-204217 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャ フト) 4. 8月. 1998 (04. 08. 98) 特許請求の範囲、段落0005、段落0010、段落0014、段 落0019 & EP 854170 A1 & DE 19701488 A & CA 2226917 A & KR 98070564 A & US 6127488 A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 02-300245 A (日本ゼオン株式会社) 12. 12月. 1990 (12. 12. 90) 特許請求の範囲、産業上の利用分野 ファミリーなし	1-12